

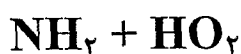
صلى الله عليه وسلم



دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

شبیه سازی دینامیکی شبه کلاسیکی واکنش



در فاز گازی

توسط

سارا سلیمانزادگان

استاد راهنما: دکتر سید حسین موسوی پور
شبه مدرک

استاد راهنما:

۱۳۸۸ / ۴ / ۶

دکتر سید حسین موسوی پور

بهمن ۱۳۸۷

۱۱۵۴۶۳

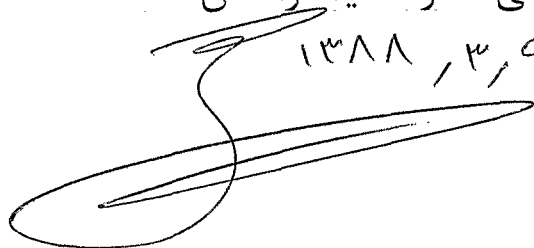
به نام خدا

اظهار نامه

اینجانب سارا سلیمانزادگان (۸۵۰۳۵۵) دانشجوی رشته ی شیمی گرایش فیزیک دانشکده ی علوم اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه ام تکراری نیست و تعهد می نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: سارا سلیمانزادگان

تاریخ و امضا: ۱۳۸۸ / ۳ / ۹



به نام خدا

شبیه سازی دینامیکی شبه کلاسیکی واکنش $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ در فاز گازی

به وسیله ی

سارا سلیمانزادگان

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم برای اخذ درجه

کارشناسی ارشد

در رشته ی

شیمی فیزیک

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه ی: عالی

دکتر سید حسین موسوی پور، دانشیار بخش شیمی (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر محمد هادی قطعی، استاد بخش شیمی (استاد مشاور)

دکتر افشان مهاجری، دانشیار بخش شیمی (استاد مشاور)

بهمن ۱۳۸۷

تقدیم به:

پناه مهربانم، پدرم

راح روحم، مادرم

همراه دلم، همسرم

و

آنان که با تمام وجود دوستشان دارم

سپاسگزاری

من به سرچشمه خورشید نه خود بردم راه ذره ای بودم و مهر تو مرا بالا برد

نخستین سپاس به پیشگاه حضرت دوست که هر چه هست از اوست ...
پس از حمد و ستایش حضرت حق، بجاست از زحمات بی دریغ استاد عزیزم جناب آقای دکتر
سید حسین موسوی پور که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند صمیمانه قدردانی کنم.
شادترین و بهترین لحظات را از درگاه خداوند منان برای ایشان خواستارم.
همچنین سپاسگزاری می کنم از اساتید بزرگواریم جناب آقای دکتر قطعی و سرکار خانم دکتر
مهاجری که در تدوین این پایان نامه مرا همراهی نمودند. سربلندی و پیروزی این دو بزرگواری را
آرزومندم.

در خاتمه: سپاس به پیشگاه عزیزانی که از سر اغماض رخصت بردن نامشان را به من ندادند که
اگر حضور ایشان نبود، راه به جایی نمی بردم.

تا نگویند که از یاد فراموشانند

نامشان زمزمه نیم شب مستان باد

چکیده

شبیه سازی دینامیکی شبه کلاسیکی واکنش $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ در فاز گازی

به وسیله ی:

سارا سلیمانزادگان

دانش اینکه مقدار گاز تولید شده در سطح زمین چه اثری روی اوزون استراتوسفر دارد، موضوع مهمی می باشد. اهمیت این سیستم در شیمی اتمسفر بدلیل شرکت آن در سیکلهای متفاوتی شبیه سیکلهای NH_x و HO_x می باشد. بنابراین حضور آنها در اتمسفر برای مدل کردن اتمسفر زمین قابل اهمیت است. واکنش بین دو جزء رادیکالی در فاز گازی از چندین حالت گذار و حدواسط می گذرد. هدف از این تحقیق، فراهم آوردن بینشی در مورد چگونگی انجام شدن مراحل واکنش از میان چاههای پتانسیل توسط روشهای دینامیک مولکولی است. همه محاسبات برای سطوح انرژی با استفاده از برنامه Gaussian 03 انجام شدند. ما از نتایج نظری در سطح $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$ برای ساختن سطح انرژی پتانسیل آنالیتیکی در برنامه ونوس استفاده کردیم. در این تحقیق، احتمالات واکنش، سطح مقطع و سرعتهای واکنش محاسبه و دو مسیر جدید برای این واکنش پیشنهاد شدند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	مقدمه
۳	۱-۱ نقش محاسبات کامپیوتری
۴	۱-۱-۱ اما آیا مدل‌سازی، نظری است یا تجربی؟
۴	۲-۱ دینامیک مولکولی چیست؟
۴	۳-۱ روش مسیر شبه کلاسیکی
۶	فصل دوم: تاریخچه
۷	مروری بر مقالات چاپ شده
۱۱	فصل سوم: مبانی نظری
۱۲	مبانی نظری
۱۲	۱-۳ روش‌های از اساس
۱۳	۱-۱-۳ تقریب هارتری-فاک
۱۳	۲-۱-۳ همبستگی
۱۴	۳-۱-۳ نظریه اختلال مولر-پلست
۱۴	۴-۱-۳ نظریه پوشه جفت شده
۱۵	۵-۱-۳ نظریه تابع دانسیته (DFT)
۱۶	۱-۵-۱-۳ روش B3LYP
۱۶	۲-۵-۱-۳ روش MPWB1K
۱۷	۲-۳ سری پایه
۱۷	۱-۲-۳ $G(d,p) + ۳-۶$
۱۷	۲-۲-۳ Aug-cc-pVTZ
۱۸	۳-۳ مدل‌سازی مکانیک آماری

۱۸	۱-۳-۳ برنامه ونوس
۱۸	۱-۱-۳-۳ تابع انرژی پتانسیل
۱۹	۲-۱-۳-۳ شرایط اولیه
۲۰	۳-۱-۳-۳ محاسبه یک مسیر در انرژی ثابت
۲۱	۴-۱-۳-۳ معادله حرکت
۲۲	۵-۱-۳-۳ برآورد سطوح انرژی پتانسیل $V(R)$
۲۳	۶-۱-۳-۳ نمونه گیری و میانگین گیری روی شرایط اولیه
۲۵	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۲۶	۱-۴ محاسبات سطوح انرژی
۲۷	۲-۴ محاسبات مسیر در انرژی ثابت
۲۸	۱-۲-۴ توابع انرژی پتانسیل تحلیلی
۲۹	۲-۲-۴ وابستگی ثابت سرعت به دمای انتقالی
۳۱	۳-۲-۴ اثرات دمای انتقالی بر واکنش
۳۱	۴-۲-۴ اثرات مدهای ارتعاش واکنشگرها بر واکنش
۳۲	۳-۴ نتیجه
۵۵	منابع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۳۳	جدول ۴-۱ انرژیهای نسبی در چند سطح و انرژی نقطه صفر (kJ/mol)
۳۴	جدول ۴-۲ اطلاعات توابع مورس در سطح CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ
۳۵	جدول ۴-۳ اطلاعات خمش های هارمونیک در سطح CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ
۳۶	جدول ۴-۴ فاکتورهایی برای تابع سوئیچ شده
۳۶	جدول ۴-۵ مقایسه فرکانسهای ارتعاشی
۳۶	جدول ۴-۶ تغییرات فاکتور برخورد بیشینه (b_{max}) با تغییر دمای انتقالی
۳۷	جدول ۴-۷ تغییرات سطح مقطع مؤثر (σ_r) با تغییر دمای انتقالی
۳۷	جدول ۴-۸ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای NH_2OOH در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۷	جدول ۴-۹ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای $NH_2(OH)O$ در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۷	جدول ۴-۱۰ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای $HN(OH)_2$ در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۷	جدول ۴-۱۱ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای NH_2O+OH در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۸	جدول ۴-۱۲ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای NH_3+O_2 در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۸	جدول ۴-۱۳ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای $HNO+H_2O$ در مطالعات حاضر ونتایج نظری دیگر
۳۸	جدول ۴-۱۴ تغییرات ثابت سرعت با دمای انتقالی برای $HNOH+OH$ در مطالعات حاضر
۳۸	جدول ۴-۱۵ اثر تهییج مدهای ارتعاشی واکنشگرها بر ثوابت سرعت در ۳۰۰ کلوین

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳۹	شکل ۱-۴ سطح انرژی پتانسیل محاسباتی برای واکنش $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ در سطح CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ
۴۰	شکل ۲-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_1 و انرژی نسبی آنها
۴۱	شکل ۳-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_2 و انرژی نسبی آنها
۴۲	شکل ۴-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_3 و انرژی نسبی آنها
۴۳	شکل ۵-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_4 و انرژی نسبی آنها
۴۴	شکل ۶-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_5 و انرژی نسبی آنها
۴۵	شکل ۷-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_6 و انرژی نسبی آنها
۴۶	شکل ۸-۴ ساختارهای بهینه شده نقاط ایستا در واکنش R_7 و انرژی نسبی آنها شکل ۹-۴ شماره گذاری اتم ها در سیستم $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ برای محاسبات شبیه سازی
۴۷	
۴۸	شکل ۱۰-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل NH_2OOH
۴۹	شکل ۱۱-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{NH}_2(\text{OH})\text{O}$
۵۰	شکل ۱۲-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{HN}(\text{OH})_2$
۵۱	شکل ۱۳-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{NH}_2\text{O} + \text{OH}$
۵۲	شکل ۱۴-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{NH}_2 + \text{O}_2$
۵۳	شکل ۱۵-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$
۵۴	شکل ۱۶-۴ نمودار آرنیوسی برای تشکیل $\text{HNOH} + \text{OH}$

فصل اول

مقدمه

مقدمه

واکنشهای رادیکال-رادیکال فاز گازی در اتمسفر و شیمی سوخت مهم بوده که در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری از مطالعات نظری و تجربی بوده است. یکی از دلایلی که این واکنشها بیشتر مورد توجه قرار گرفتند این است که طبقه ای از واکنشها را نشان می دهند که می توانند از دو مکانیسم مختلف انجام شوند:

جذب هیدروژن بطور مستقیم یا تشکیل یک ماده اضافی انرژی دار شده که از شکافتگی پیوند یا نوآرایی ناشی می شود [۱]. طبق مفاهیم مدرن، رادیکالهای NH_2 و HO_2 گونه های مهم دربرگیرنده فرایندهایی در لایه های بالایی اتمسفر هستند [۲]. برای مثال، واکنشهای این رادیکالها بطور قابل توجهی می تواند روی غلظت اکسید نیتروژن و بنابراین لایه اوزون اثر بگذارد.

رادیکالهای NH_2 و HO_2 بطور مؤثری با اکسید نیتریک از طریق:

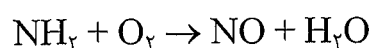


$$(k_1 = 1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 / \text{molecule.s} [3]),$$



$$(k_2 = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / \text{molecule.s} [4]).$$

واکنش می دهد. از طرف دیگر پیشنهاد شده است که واکنش

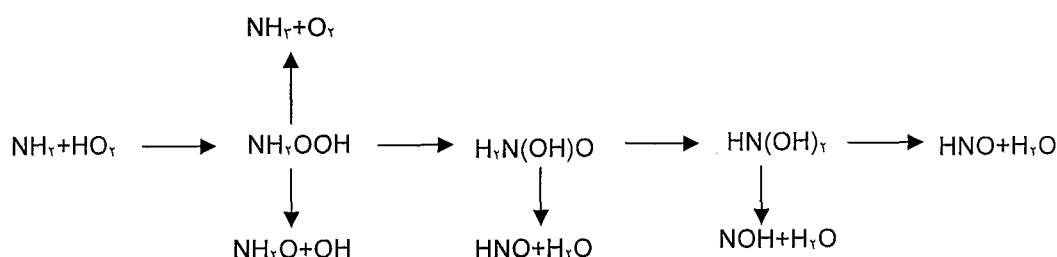


یکی از سه منبع طبیعی اصلی اکسیدهای نیتروژن در اتمسفر می باشد.

از آنجایی که هر دو رادیکال NH_2 و HO_2 توسط نورکافت^۱ آمونیاک در حضور اکسیژن تولید می شوند، چنین سیستم نورکافتی ممکن است به عنوان مدل مهمی برای بررسی برخی فرایندهای اتمسفر [۵] بکار برده شود.

مکانیسم زیر برای واکنش $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ توسط سوماتهی^۲ و پیریمهف^۳ پیشنهاد شده است [۱].

Photolysis^۱
Sumathi^۲
Peyerimhoff^۳



طرح ۱

۱-۱ نقش محاسبات نظری

امروزه محاسبات نظری نقش خیلی مهمی در علم ایفا می کنند بدین صورت که یک مدل از سیستم، معمولاً به شکل مجموعه ای از معادلات ریاضی ساخته می شود. سپس مدل توسط توانایی آن جهت توصیف رفتار سیستم در تعداد کمی از موارد انتخابی تأیید می شود، که در موارد زیادی مقدار چشمگیری ساده سازی به منظور حذف پیچیدگیهایی که بطور ثابت وابسته با مسائل جهان واقعی هستند در نظر گرفته می شود. بدیهی است، پیشرفت محاسبات نظری به میزان چشمگیری ارتباط سنتی بین نظریه و تجربه را اصلاح کرده است.

از یک سو، مدلسازی کامپیوتری نیاز برای دقت مدل را افزایش می دهد. برای مثال، مدلسازی دینامیک مولکولی، امکان ارزیابی دمای ذوب یک فلز را با مدل شدن توسط روشهایی از قانون برهم کنش خاص می دهد. این یک آزمایش مشکل برای مدل نظری و آزمایشی است که در گذشته در دسترس نبوده است. بنابراین، مدلسازی، مدلها را ایجاد کرد، نواحی بحرانی را آشکار ساخت و پیشنهادهایی برای بهبود آنها فراهم نمود. از سوی دیگر، مدلسازی، اغلب می تواند خیلی نزدیک به شرایط تجربی باشد، بطوریکه برخی اوقات نتایج نظری می تواند بطور مستقیم با نتایج تجربی مقایسه شود.

هنگامی که این اتفاق می افتد، مدلسازی یک ابزار بی نهایت قدرتمند می شود نه فقط برای فهمیدن و تفسیر تجربیات در سطوح میکروسکوپی، بلکه برای مطالعه نواحی که بطور تجربی در دسترس نیستند یا آنچه آزمایشات بسیار گزافی را ایجاد می کند مانند آزمایشاتی تحت فشارهای بی نهایت بالا [۶].

۱-۱-۱ اما آیا مدل‌سازی، نظری است یا تجربی؟

گاهی مدل‌سازی به عنوان یک موضوع نظری دیده می‌شود و گاهی به عنوان تجربی. از یک طرف، ما هنوز در ارتباط با مدل‌ها هستیم نه با چیزهای واقعی: این پیشنهاد می‌کند که مدل‌سازی را بدون شک به عنوان روش‌های نظری طبقه بندی کنیم. از طرف دیگر، روش صحه گذاشتن یک مدل توسط شباهت خیلی نزدیک مدل‌سازی نظری با تجربه باعث طبقه بندی مدل در تجربه می‌شود.

ابتدا یک برنامه اجرا و سپس نتایج به مقادیر تجربی تحلیل می‌گردد، روشی مشابه با آنچه فیزیکدانان تجربی انجام می‌دهند. بنابراین، مدل‌سازی پیوندی است بین نظری و تجربی، و هم چنین ابزاری قدرتمند جهت پیش بردن در مسیرهای جدید می‌باشد [۶].

۱-۲ دینامیک مولکولی چیست؟

دینامیک مولکولی به یک تکنیک مدل‌سازی نظری گفته می‌شود که بسط زمانی مجموعه ای از اتم‌های برهم کنش کننده توسط انتگرال گیری معادلات حرکت آنها دنبال می‌شود. هدف اصلی از دینامیک مولکولی، بدست آوردن یک تصویر میکروسکوپی از چگونگی جریانات انرژی و اتم‌هایی است که در طول مسیر یک واکنش شیمیایی حرکت می‌کنند [۷ و ۸]. هر دو روش‌های نظری و شیمیایی روی این هدف و کاربردهای آن در راه‌های تکمیل کننده، که اغلب بطور خاص اثر اثبات شده ای دارند تمرکز دارند [۹]. محاسبات مسیر کلاسیکی [۱۰] و کوانتومی وابسته به زمان [۱۱] تصویر کاملی از رویداد واکنش می‌دهد [۱۲].

۱-۳ روش مسیر شبه کلاسیکی

در روش مسیر شبه کلاسیکی فرض می‌شود که هر یک از هسته‌های تشکیل دهنده یک سیستم شیمیایی طبق قوانین مکانیک کلاسیکی در میدان نیروی ایجاد شده از انرژی الکترونی آدیباتیک سیستم حرکت می‌کنند. هم چنین روش ممکن است با مواردی که جداسازی بورن

این هایمر^۱ از نقص حرکت هسته ای و الکترونی، فراهم کرد گسترش یابد که چنین نقصی با نواحی معین از فضای پیکربندی تأیید می شود.

کلمه "شبه کلاسیکی" برای دلالت بر روشی که در آن مولکولها قبل از برخورد آماده می شوند، بکار می رود (شرایط اولیه). در روش مسیر شبه کلاسیکی، مولکولها در حالت‌های انرژی داخلی مجزایی طبق حالت‌های کوانتومی مولکول که یک بار در مسیر آورده می شود، آماده می گردند. بنابراین، این محدودیت کوانتومی با بسط زمانی سیستم که منحصرأ توسط مکانیک‌های کلاسیکی کنترل می شود، کم می‌گردد [۱۳]. این روش برای مولکولهای چهار اتمی یا بیشتر، اکنون به خوبی تثبیت [۱۴]، و با بکارگیری برنامه VENUS، عرضه شده توسط نویسندگان اجرا شده است [۱۵].

هدف از این تحقیق، تعیین سطح مقطع و محاسبه ثوابت سرعت برای مسیرهای متفاوت سیستم NH_2+HO_2 با استفاده از روش‌های دینامیک مولکولی با استفاده از برنامه ونوس می باشد. با توجه به نتایج حاصله دو مسیر جدید برای این سیستم معرفی گردید.

فصل دوم

تاریخچه

مروری بر مقالات چاپ شده

اولین مقاله گزارش شده در زمینه شبیه سازی دینامیک مولکولی توسط الدر و وین رایت^۱ [۱۴] در ۱۹۵۷ نوشته شده است. هدف از این مقاله بررسی دیاگرام فاز یک سیستم کره سخت و بخصوص نواحی جامد و مایع بود. در یک سیستم کره سخت، ذرات از طریق برخوردهای لحظه ای برهم کنش دارند و به عنوان ذرات آزاد بین برخوردها حرکت می کنند.

مقاله دینامیکهای آسیب پرتوزایی توسط گیسن^۲، گلند^۳ و همکارانشان از کتابخانه ملی بروخاون^۴، که در سال ۱۹۶۰ منتشر شد [۱۵]، احتمالاً اولین نمونه از یک محاسبه دینامیک مولکولی با یک پتانسیل متوالی بر پایه یک روش انتگرال گیری زمانی متفاوت محدود است. محاسبه برای یک سیستم ۵۰۰ اتمی در یک مرحله زمانی لحظه ای انجام شده است. مقاله، در ارتباط با ایجاد نواقص معرفی شده توسط آسیب پرتوزایی است (یک موضوع مربوط به روزهای جنگ سرد) که بطور فوق العاده خوبی انجام شده است.

رهمن^۵ در کتابخانه ملی آرگون^۶، پیشگامی معروف در زمینه دینامیک مولکولی بوده است. در مقاله ۱۹۶۴ معروف او که در ارتباط با جنبش اتم ها در آرگون مایع است [۱۶]، تعدادی از خواص آرگون مایع را با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز روی سیستمی شامل ۱۸۶۴ اتم و کامپیوتر CDC۳۶۰۰ مطالعه می کند. بازمانده کدهای کامپیوتری رهمن هنوز توسط برنامه های دینامیک مولکولی زیادی در عملکردهایی در جهان انجام می شود.

ورلت^۷ در ۱۹۶۷ [۱۷] دیاگرام فاز آرگن را با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز و توابع همبستگی محاسبه شده برای تست کردن نظریه های حالت مایع برآورد کرد. انتقالات فازی در سیستم مشابه دو سال بعد توسط هانسن^۸ و ورلت بررسی شد [۱۸].

اولین شبیه سازی دینامیک مولکولی یک سیستم واقعی توسط رهمن^۹ و استیلینگر^۱ در شبیه سازیشان از آب مایع در ۱۹۷۴ انجام شد [۱۹].

Wainwright^۱
Gibson^۲
Goland^۳
Brookhaven National Laboratory^۴
Rahman^۵
Argonne National Laboratory^۶
Verlet^۷
Hansen^۸
Rahman^۹

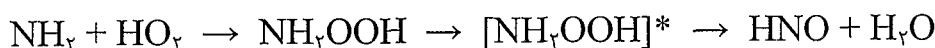
اولین شبیه‌سازهای پروتئینی در ۱۹۷۷ با شبیه‌سازی ممانعت‌کننده بوین پانکریوتیک تریپسین^۲ (BPTI) (کامان^۳ و همکاران در ۱۹۷۷) به روی کار آمد [۲۰].

در ۱۹۷۴ پرتز^۴ [۲۱] کاربرد روشهای کلاسیکی را از آغاز آنها از اوایل دهه ۱۹۷۰ بازنگری کرد. در مقدمه، آنها چندین بازنگری اخیر روشهای کلاسیکی را متذکر شدند [۲۲]. هم‌چنین محاسبات کلاسیکی توسط کتر^۵ نیز بازنگری شدند [۲۳].

روش مسیر در انرژی ثابت برای دینامیکها اعتبار آن را بدست می‌دهد زیرا تنها روشی است که امروزه در دسترس است و برای رفتار در رنج وسیعی از مسائل حقیقی دینامیکی کافی است. محاسبات مسیر در انرژی ثابت واکنشهای یک اتمی - دواتمی اکنون بصورت روزمره انجام می‌شود؛ و امروزه یک رفتار پایه ای است که بطور معمول توسط کارپلاس^۶ و همکاران [۲۴] در ۱۹۶۵ توصیف شده است.

در مورد واکنش بین $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ ، توافق نسبتاً خوبی بین مطالعه مستقیم کورساوا^۷ و لسکلوکس^۸ [۲۵] و مطالعات نسبی چسکیس^۹ و سارکیسو^{۱۰} [۵] و پگس برگ^{۱۱} و همکاران [۲۶] در ۱۹۷۹ و ۱۹۸۰ روی مقدار k در ۲۹۸ درجه کلوین وجود دارد. مقدار پیشنهادی، میانگین مقادیر گزارش شده در این سه تحقیق می‌باشد. هویت محصولات ناشناخته است؛ با این حال، کارساوا و لسکلوکس پیشنهاد دادند که بیشترین کانالهای واکنشی محتمل، محصولاتی از قبیل $\text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ و $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ می‌دهند.

محققان، انرژیهای همه‌گونه‌های در برگیرنده در واکنش R_1 را محاسبه کرده‌اند [۲۷].



R_1

پیکربندیهای تعادلی حالت‌های پایه واکنشگرها (NH_2 و HO_2) و محصولات (H_2O و HNO) که آنها یافتند در جدول ۱ نشان داده شده است؛ این نتایج در توافق خوبی با نتایج نظری و تجربی قبلی می‌باشند [۲۸]. آنها یافتند که دو مینیمم موضعی روی سطح انرژی

Stillinger^۱
 Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor^۲
 Cammon^۳
 Porter^۴
 Connor^۵
 Karplus^۶
 Kurasawa^۷
 Lesclaux^۸
 Cheskis^۹
 Sarkisov^{۱۰}
 Pagsberg^{۱۱}

پتانسیل، طبق ایزومرهای سیس و ترانس وجود دارد؛ پارامترهای ساختار هندسی برای این دو ساختمان داده شده است [۲۷].

جدول ۱: ساختارهای هندسی SCF، فرکانسها و انرژیهای برای واکنشگرها و محصولات در سطح *HF/۴-۳۱G [۲۷].

انرژی (E_h)	فرکانس ارتعاشی هارمونیک (cm^{-1})	پارامترهای ساختار هندسی
-۵۵/۴۹۹۲۴۶	۳۳۱۵, ۳۲۲۴, ۱۵۴۷	$r_{\text{NH}}=1/0.117\text{\AA}$ $\theta_{\text{HNH}}=10.4/2^\circ$
-۱۵۰/۰۲۳۸۷۸	۳۵۷۸, ۱۴۵۹, ۱۰۲۰	$r_{\text{OO}}=1/3.129\text{\AA}$ $r_{\text{OH}}=0.9536\text{\AA}$ $\theta_{\text{HOO}}=10.5/4^\circ$
-۷۵/۹۳۹۰۰۳	۳۷۲۶, ۳۶۲۰, ۱۶۴۶	$r_{\text{OH}}=0.9480\text{\AA}$ $\theta_{\text{HOH}}=10.5/3^\circ$
-۱۲۹/۶۶۲۲۶۱	۲۹۶۷, ۱۷۷۴, ۱۵۶۵	$r_{\text{NO}}=1/1.735\text{\AA}$ $r_{\text{NH}}=1/0.322\text{\AA}$ $\theta_{\text{HNO}}=10.8/8^\circ$

در مطالعه نظری دیگر، محققان سینتیک های واکنش بین دو گونه نفوذی مهم هیدروژنی از بالای اتمسفر به نام رادیکالهای NH_2 و HO_2 را که با درجه قابل توجهی توسط واکنشهای نوترکیبی رادیکال-رادیکال کنترل می شوند بررسی کردند. در ۱۹۷۹ و ۱۹۸۴، ثابت سرعت برای این واکنش بطور غیر مستقیم از طریق معادلات پرتوزایی روی سیستم NH_3/O_2 توسط دو گروه محقق مختلف به صورت $1/5 \times 10^{13}$ و $3 \times 10^{13} \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ تخمین زده شده است [۲۹و۵]. در ۱۹۸۹ دین^۱ و همکارانش [۳۰] این واکنش را به عنوان یک سیستم فعال شیمیایی توسط بکارگیری نسخه دو مولکولی از نظریه کوانتومی رایس-رمسپرگر-کسل (QRRK) [۳۱] آنالیز کردند که تفکیک و نوآرایی هیدروژنی NH_2OOH به ترتیب به $\text{NH}_2\text{O}+\text{OH}$ و $\text{HNO}+\text{H}_2\text{O}$ به تنهایی بررسی شده است. آنها روی فرایند فعالسازی شیمیایی که به دنبال فرمولبندی دین بر پایه نظریه QRRK برای محاسبه ثابت سرعت ظاهری همه کانالهای واکنشی نشان داده شده در طرح ۲ بود، تمرکز کردند.